

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

平2-214709

⑫ Int. Cl.³

C 08 F 210/04
4/642
C 08 L 23/00

識別記号

M J H
M F G
L C D

庁内整理番号

8721-4 J
7921-4 J
7107-4 J

⑬ 公開 平成2年(1990)8月27日

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全8頁)

⑭ 発明の名称 エチレン・プロピレン共重合体

⑮ 特 願 平1-323686

⑯ 出 願 平1(1989)12月13日

優先権主張 ⑰1988年12月16日⑱米国(U S)⑲285416

⑳ 発 明 者 スチーブン カスター カナダ国オンタリオ、サーニア(番地なし) ポリサー リ
デービス ミテッド 気付

㉑ 出 願 人 ポリサー リミテッド カナダ国オンタリオ、サーニア(番地なし)

㉒ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

エチレン・プロピレン共重合体

2. 特許請求の範囲

(1) 57～85モル%の結合プロピレン単位及びそれに対応して100モル%まで、43～15モル%の結合エチレン単位からなるエチレン・プロピレン共重合体において、

i) ¹³C核磁気共鳴スペクトル分析により決定して、0.5～1.5の反応性比 r_1 、 r_2 、及び

ii) 赤外線スペクトル分析により決定して0%より大きなアイソタクチック指数、の両方を有することを特徴とするエチレン・プロピレン共重合体。

(2) 3～50%のアイソタクチック指数を有する請求項1に記載のエチレン・プロピレン共重合体。

(3) 10～25%のアイソタクチック指数を有する請求項1に記載のエチレン・プロピレン共重合体。

(4) 50,000より大きな平均分子量を有する請求項3に記載のエチレン・プロピレン共重合体。

(5) 1.5～2.0の多分散指数を有する請求項4に記載のエチレン・プロピレン共重合体。

(6) 熱可塑性 α オレフィン重合体と、請求項1に記載のエチレン・プロピレン共重合体との混合物。

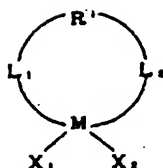
(7) 熱可塑性 α オレフィン重合体がポリプロピレンである請求項6に記載の混合物。

(8) 57～85モル%の結合プロピレン単位及びそれに対応して合計100モル%まで、43～15モル%の結合エチレン単位からなるエチレン・プロピレン共重合体の重合方法において、前記エチレン・プロピレン共重合体が、

i) 0.5～1.5の反応性比 r_1 、 r_2 、及び

ii) 0%より大きなアイソタクチック指数、をもつことを特徴とし、エチレンとプロピレンを、

(a) 式:



(式中、MはTi、Hf及びZrから選択された第IVB族金属であり、X₁及びX₂は同じか又は異なり、元素、塩素及びメチルから選択され、L₁及びL₂は同じか又は異なり、前記L₁及び前記L₂の各々はシクロペンタジエニルリガンドであり、R₁は前記L₁及び前記L₂に結合したC₁...炭化水素である)

の均質キラル触媒及び、

(b) アルモキサン助触媒、

の存在下で-80〜110℃の温度で重合することを特徴とするエチレン・プロピレン共重合体重合方法。

(9) L₁及びL₂の両方がテトラヒドロインデンリガンドである請求項8に記載の方法。

周期律表(Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 第48版(1968))第IVB族金属を含有するキラル触媒及びアルモキサン(alumoxane)助触媒(co-catalyst)の存在下で、後に記述する重合条件で重合させることにより製造することができる。

(従来の技術)

米国特許第3,112,115号(ナグラーその他)及び米国特許第3,300,459号(ナックその他)明細書は、アルミニウムアルキルを含む不均質触媒系を用いてエチレンとプロピレンを共重合することを教えている。特に、ナックその他は、20〜70重量%のエチレンを有するエラストマー、エチレン・プロピレン共重合体について述べている。

上記ナグラー・ナックの発明は、通常“EPゴム”と呼ばれているエラストマーエチレン・プロピレン共重合体を含む膜つかの商業的に重要な製品を開発するための技術的基礎を与えるのに使われてきた。最近、アルモキサンと組合せて周期律表第IVb、Vb、VIb又はVIIb族の金属のメタロセン(両方シクロペンタジエニル又はインデンリ

(10) Rがエタンである請求項9に記載の方法。

(11) 重合温度が-10〜40℃である請求項10に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規なエチレン・プロピレン共重合体及びその製造方法に関する。特に、本発明は0.5〜1.5の反応性比積(reactivity ratio product) $r_1 r_2$ 及び0%より大きなアイソタクチック指数の両方を有することを特徴とする、57〜85モル%のプロピレン単位を有する新規なエラストマーエチレン・プロピレン共重合体に関する。

本発明の共重合体は0.5〜1.5の反応性比積 $r_1 r_2$ を有するので、それらはホモポリマー単位の實質的な“ブロック”を含まない。しかし、本発明の共重合体は、0%より大きなアイソタクチック指数を有する共重合体として示されるような立体特性を有することを特徴とする短いポリプロピレン連鎖を含んでいる。

本発明の共重合体は、エチレンとプロピレンを、

グンドを有する化合物)は、エチレン・プロピレン単量体混合物に対する極めて活性な重合触媒であることが発見された。これに関し、欧州特許出願128,046のアブストラクトには、少なくとも二種類の非キラル触媒を用いて製造されたエチレン・プロピレン共重合体が記載されている。しかし、それら触媒は非キラルであるので、それらは本来0%より大きなアイソタクチック指数を有する共重合体を生ずることができない。

メタロセンビス(シクロペンタジエニル)二塩化ジルコニウム及びビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノメチルハロゲン化物は、アルモキサンと一緒に用いると、エチレン・プロピレン共重合のための活性触媒になることが知られている。例えば、米国特許第4,542,199号明細書には、式 $\text{C}_5\text{H}_5\text{ZrC}_5\text{H}_5\text{R}$ (式中、RはH又はC₁...アルキルである)のオレフィンと他のオレフィンと一緒に共重合するためにそのような触媒系を使用することが記載されている。しかし、この場合も前述の触媒はキラルではなく、従って基本的に0%

より大きなアイソタクチック指数を有するエチレン・プロピレン共重合体を重合することはできない。

〔本発明の要 〕

エラストマー エチレン・プロピレン共重合体は、これまで多くの形で合成されてきたことは当業者に認められるであろう。そのような共重合体の特徴は、結晶度、分子量、分子量分布及び分子量分布の如き分子構造の特徴に関して記述されるのが典型的である。

例えば、米国特許第4,481,652号に記載されているように、ブロック共重合体は特によく知られている。そのようなブロック共重合体は、アイソタクチック ポリプロピレン連鎖を含んでいてもよいが、それらは本発明の共重合体とは明確に異なっている。何故ならブロック共重合体は、実質的に1.5より大きな反応性比積 $r_1 r_2$ を有することを特徴とするからである。

市販のエチレン・プロピレン ゴムもよく知られている。これらのゴムは、それらを製造するの

%の結合エチレン単位からなるエチレン・プロピレン共重合体において、

- i) ^{13}C 核磁気共鳴スペクトル分析により決定して、0.5～1.5の反応性比積 $r_1 r_2$ 、及び
 - ii) 赤外線スペクトル分析により決定して0%より大きなアイソタクチック指数、
- の両方を有することを特徴とするエチレン・プロピレン共重合体を与える。

本発明の共重合体は、可塑性で、ゴム状の感触を有する。

別の態様として本発明は、57～85モル%の結合プロピレン単位及びそれに対応して合計100モル%まで、43～15モル%の結合エチレン単位からなるエチレン・プロピレン共重合体の重合方法において、前記エチレン・プロピレン共重合体が、

- i) 0.5～1.5の反応性比積 $r_1 r_2$ 、及び
 - ii) 0%より大きなアイソタクチック指数、
- の両方をもつことを特徴とし、エチレンとプロピレンを、

(a) 式:

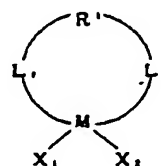
に用いられた触媒の種類により二つの大きな種類に分類することができる。

チタン触媒を用いると、5～1、特に3～2の反応性比積 $r_1 r_2$ を有する共重合体を与える。

バナジウム触媒を用いると、0.1～0.5反応性比積 $r_1 r_2$ を有する共重合体を生ずるのが典型的であるが、更に頭・尾結合及びその逆型の両方でプロピレンの付加を起こす [Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley and Sons, Vol. 6 (1985)]

0.5～1.5の反応性比積 $r_1 r_2$ 及び0%より大きなアイソタクチック指数の両方を有するエラストマー エチレン・プロピレン共重合体は今まで報告されておらず、そのような共重合体が、選択されたキラル触媒とアルミノキサン助触媒とからなる触媒系の存在下でエチレンとプロピレンを重合することにより得ることができると言うことも報告されていない。

本発明は、57～85モル%の結合プロピレン単位及びそれに対応して100モル%まで、43～15モル



(式中、MはTi、Hf及びZrから選択された第IV族金属であり、X₁及びX₂は同じか又は異なり、臭素、塩素及びメチルから選択され、L₁及びL₂は同じか又は異なり、前記L₁及び前記L₂の各々はシクロペンタジエニル リガンドである)

の均質キラル触媒、及び

(b) アルミノキサン助触媒、

の存在下で-80～110℃の温度で重合することを特徴とするエチレン・プロピレン共重合体重合方法を与える。

ここで用いられる用語「シクロペンタジエニル リガンド」とは、式(C₅R₅) (式中、各Rは同じか又は異なり、水素又は、1～20個の炭素原子を有するアルキル、アルケニル、アニル、アルカニル

の如き炭化水素基である)によって表すことができる広範な種類のリガンドを指すものとする。シクロペンタジエニル リガンドの好ましい例は、シクロペンタジエン、インデン、特にテトラヒドロインデンである。

(詳細な記述)

エチレン・プロピレン共重合体の分子的特徴を記述する一つの方法は、単量体濃度分布である。既知の平均組成を有する重合体から出発して、単量体濃度分布はスペクトル分析を用いて決定することができる。 ^{13}C 核磁気共鳴スペクトル分析(^{13}C NMR)はこの目的に極めて好ましく、スペクトルピークの積分によりディアーズン(diad)及びトリアーズン(triad)分布を確立するのに用いられている。 ^{13}C NMRがこの分析のために用いられない場合には、実質的に低い r_1, r_2 生成物が通常得られている。

反応性比 r_1, r_2 (ここで、 r_1 はエチレンの反応性比であり、 r_2 はプロピレンの反応性比である)は、次の式を適用することにより測定されたディ

比 r_1, r_2 が1に等しい共重合体だけが“統計的にランダム”であるとして定義されている。更に、1.5より大きな反応性比 r_1, r_2 を有する共重合体は、比較的長いホモポリマー連鎖を含み、“ブロック”型であると言われている。

エチレン・プロピレン共重合体を特徴づける第二の方法は、ポリプロピレン連鎖のアイソタクチック性による方法である。赤外線(IR)スペクトル分析は、アイソタクチック ポリプロピレン連鎖を分析するのに好ましい方法である。ポリプロピレンのIRスペクトルは、 997cm^{-1} 及び 973cm^{-1} で観察される二つのピークに分割される。 997cm^{-1} の吸収率を 973cm^{-1} の吸収率で割った商は、アイソタクチック性の尺度として認められている。この商は普通100を掛けて%にし、“アイソタクチック指数”として言及されている。本発明の共重合体は、0%より大きく、好ましくは3~50%、特に10~25%のアイソタクチック指数を有する。

本発明の共重合体は、更に狭い分子量分布を有することを特徴とする。分子量分布を記述するの

アーズン分布から計算することができる:

$$r_1 r_2 = 4 (E E) (P P) / (E P)^2 \quad (1)$$

$$r_1 = K_{11} / K_{12} = 2 (E E) / E P \quad (2)$$

$$R_p = K_{11} K_{12} = 2 (P P) X / (E P) \quad (3)$$

$$N_p = [(P P) + (E P / 2)] / (E P / 2) \quad (4)$$

$$N_s = [(E E) + (E P / 2)] / (E P / 2) \quad (5)$$

$$P = (P P) + (E P / 2);$$

$$E = E E + (E P / 2) \quad (6)$$

ここで

$$E \text{ モル } \% = (E) 100 / (E + P) \quad (7)$$

反応器中 $X = E / P$; $1 = E$, $2 = P$

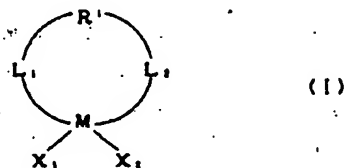
K_{11} 及び K_{12} は反応速度定数である。

共重合理論の用語に通じている人達によく知られているように、反応性比 r_1, r_2 が0であるとは“交互”共重合体を定め、反応性比が1であるとは“統計的にランダム”である共重合体を定めるものと言われている。もっと一般的に用いられている言葉で言えば、0.5~1.5の反応性比 r_1, r_2 を有する共重合体は、一般にランダムであると言われている(しかし、厳密な理論的用語では、反応性

に、“多分散指数”(polydispersity index)(重量平均分子量 M_w を、数平均分子量 M_n で割った商)を用いるのが典型的である。本発明の好ましい共重合体は、1.5~2.0の多分散指数を有し、50,000より大きな重量平均分子量を有する。

本発明は、0.5~1.5の反応性比 r_1, r_2 及び1より大きなアイソタクチック指数を有するエチレン・プロピレン共重合体を製造する方法も与える。その方法の本質的要点は、キラル触媒を用いることにある。なぜなら、非キラル触媒は、重合で高度のアイソタクチック性を有するポリプロピレン連鎖を生じないからである。

本発明の方法で用いられるキラル触媒は、次の一般式:



(Mは、チタン、ハフニウム及びジルコニウムから選択された第Ⅳ族金属である)

によって例示されるように第Ⅳ族金属及び二つの架橋されたリガンドを含んでいる。

し、及びし、は同じか又は異なり、夫々シクロペンタジエニル リガンドであり；X、及びX、は同じか又は異なり、酸素、塩素及びメタルから選択され；R'は、前記し、及び前記し、に結合したC₁...炭化水素である。

上記式(1)による三つの極めて好ましいキラル触媒は、ビス(インデニル)エタン 二塩化ジルコニウム、ビス(インデニル)エタン 二塩化チタン、及びビス(テトラヒドロインデニル)エタン 二塩化ジルコニウムである。

本発明の触媒は、アルミノキサン触媒と一緒には用いられる。アルミノキサンと言う用語は、アルミニウム アルキルと少量の水とを注意深く反応させることにより得られるよく知られたアルミニウムのよく知られた酸化物を指す。アルミノキサンは、米国特許第4,542,199号明細書に記載さ

するが、それによって本発明は限定されるものではない。

例 1

この例は、キラル触媒、ビス(インデニル)エタン 二塩化ジルコニウム及びビス(テトラヒドロインデニル)エタン 二塩化ジルコニウムの製造について記述する。

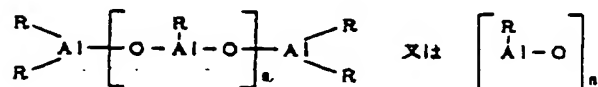
A. ビス(インデニル)エタン 二塩化ジルコニウム

最初に、ビス(インデニル)エタンを、インデン化リチウムとジブロムエタンとをテトラヒドロフラン/ジメチルアロピレン溶液(250/12体積比)中で反応させることにより調製する。次にビス(インデニル)エタン二塩化ジルコニウムを、ビス(インデニル)エタンと、ZrCl₄のジテトラヒドロフラン付加物とを、文献(コリンズその他、J. Organomet. Chem. 342, 21 (1988))に記載されている方法に従い反応させることにより製造する。得られる化合物は、明るい黄色の固体である。

B. ビス(テトラヒドロインデニル)エタン 二

れているように、水和金属塩とアルミニウム アルキルとを反応させることにより製造されるのが好ましい。

アルミノキサンの構造は、完全には理解されていない。従って、どのような理論によっても束縛されたいはないが、今までに推定されている下に示したアルミノキサンの構造は代表的なものである：



(式中、RはC₁...アルキル、好ましくはメタルであり、nは4~20の整数である)。

適切なアルミノキサンは、室温でトルエンに溶解する。

本発明の方法は、-80~110℃、好ましくは-10~40℃の温度で完了させることができる。

本発明の更に詳細な点を次の実施例により例示

塩化ジルコニウム

ビス(テトラヒドロインデニル)エタン 二塩化ジルコニウム(BTHIEZrCl₂)は、上述のビス(インデニル)エタン二塩化ジルコニウムの水素化により製造された。水素化はC₂H₅Cl₂中でPtO₂を用いて1500psigで4時間で完了された。PtO₂はろ過により除去され、C₂H₅Cl₂は真空中で除去された。得られた白色の結晶固体をトルエンで洗浄し、ろ過した。

例 2

この例は、アルミノキサンの調製について記述する。

Al₂(SO₄)₃・16H₂O (0.2モルのH₂Oを与えるのに充分な量)を、攪拌しながら純粋なトリメチル アルミニウム("TMA", 0.2モル)をゆっくり添加し、アルゴン下で250ccの無水トルエン中にスラリーにし、次に室温で48時間攪拌した。次にろ過した後、約2~4gの白色固体が得られた。TMAは極めて発火性(pyrophoric)なので、厳密に空気に曝さないように維持された。改良され

たアルミノキサンはトルエンに対し可溶性であった。

例3

この例はエチレンとプロピレンの共重合を例示する。

重合は14の王冠付瓶中で、次のようにして行なわれた：

不活性雰囲気箱中で、瓶にアルミノキサン("AO")、例2の手順に従い調製されたもの(0.20g)を入れ、磁気攪拌棒及び、二つの穴が開いた王冠を被せた瓶を、フッ素化ゴム パッキングで密封した。200 ccの無水トルエンを添加し、その瓶を5ガロン水浴中に入れた。溶液を供給混合物(エチレンとプロピレン)で15psigで吹き払い、それで飽和した。単量体を400~1000scmで瓶の内外に供給し、圧力を加圧調節器により維持した。流量調節器[マナソン(Matheson)ダイナ・ブレンダー(Dyna-Blender)(登録商標名)8219型)を用いてエチレンプロピレン単量体混合物が動的に調製された。定常状態に到達した後、触媒溶液(トルエン中に1.8

$\times 10^3$ MのBTBIEZrCl₂を入れたもの4.3cc)を添加した。重合を希望の時間後、200のエタノールを添加することにより停止させた。次に立体障害フェノール酸化防止剤[イルガノックス(IRGANOX)(登録商標名)B 225、0.2g]を溶液へ添加し、重合体を凝集させ、エタノールで洗浄した。重合体クランプ(scrub)を洗浄し、次にろ過し、真空中60℃で乾燥した。

溶液中のエチレンとプロピレンの濃度を、トルエン中、15psig、0℃で溶液を飽和させるのに必要な各単量体の量の比重測定により決定した。

この例及び次の例の重合体を、¹³C NMR、示差熱分析(DSC)、フーリエ変換赤外線分析(FTIR)及びゲル透過クロマトグラフィー(GPC)を含めた方法により分析した。

高温¹³C NMRは、ブルッカー(Bruker)250 MHz分光光度計を用いて、1,2,4-トリクロロベンゼン中140℃で、90°パルス及び15秒リサイクル時間を用いて完了した。室温¹³C NMRは幾つかの重合体試料について完了した。

DSCは、デュボン8900熱分析装置を用い、走査速度を15℃/分及び-150~150℃で行なわれた。

フィルムを150℃でプレスし、スペクトルを吸収法でブルッカーIFS-45FTIRを用いて記録した。EPの定量化は、次の補正式を用いて経験的に行なわれた：

$$[\log(\text{abs}_{1000}/\text{abs}_{1000}) - 0.795] / [-0.023] = \text{E重量\%}$$

高温GPCは、或る試料について一般的補正及び次の定数(トリクロロベンゼン中135℃)を用いて行なわれた：

	K	a
ポリスチレン	1.75×10^{-4}	0.67
ポリプロピレン	1.90×10^{-4}	0.725
ポリエチレン	4.06×10^{-4}	0.725

PE及びPPについてのKの平均値を、EP共重合体試料について用いた。

上記分析測定値を用いて、重合体の分子量、反応性比及びアイソタクチック指数の特徴を定めた。

試料番号	Eモル%	供給物・Eモル%	活性度 EP/E ₀ /2g/時	アイソタクチック指数(%)				C=13C NMRで決定された共重合体のエチレンのモル%	100モル%エチレンの溶液のモル%
				r ₁	r ₂	r ₁₂	チック指数(%)		
1	20	1.70	12	8.66	0.09	0.82	53		
2	22	0	103	4.60	0.23	1.69	44		
3	26	0	95	5.94	0.20	1.15	44		
4	46	9.80	40	6.57	0.06	0.74	0		
5	80	24.50	36	4.09	0.20	0.83	0		
6	87	49.40	19	5.50	0.17	0.93	0		

C=13C NMRで決定された共重合体のエチレンのモル%
100モル%エチレンの溶液のモル% (エチレン+プロピレン+100モル%
エチレン)

表1に示した反応性比積($r_1 r_2$)の数値は、前述の式及び表2に示したデータを用いて計算された。表1のデータから、実験1、2及び3の本発明の重合体の反応性比積は1に近く、ランダム共重合体であることを示しているのが分かる。更に、本発明の重合体のアイソタクチック指数は0%より大きく、実験2及び3の本発明の重合体では特に高い。これに対し、比較実験4、5及び6の重合体のアイソタクチック指数は0である。

実験2の共重合体は、GPC分析で58,000の重量平均分子量(Mw)及び1.8の多分散指数を持つことを示していた。

この共重合体の試料を2mm厚のシートに圧搾成形した。そのシートから切り出した試料について、ASTM D412で与えられている試験方法に従い、応力歪み測定が行われた。実験2の共重合体は、1240%の破断時伸び及び9.2MPaの最大抗張力を持つことが判明し、それは非常に大きな生の強度を持つことも一緒に示していた。

一を更に与える。異なる水準で結合プロピレンを含む一連の重合体を、例3に記載した重合方法に従い製造した。共重合体の組成(プロピレンモル%)は、アイソタクチック指数と同様に、FTIRによって決定された。結果を表3に示す。

表3

実験	共重合体のプロ ピレンモル%	アイソタクチック 指数(%)
40-C	100	89
41	77	50
42	77	43
43	76	43
44	76	43
45	76	41
46	75	47
47	75	42
48	74	32
49	72	38
50	70	31
51	69	32

表2

¹³C NMRデータ

特性ピーク

Saa	25.42	22.08	19.87	10.79	6.32	1.08
Sag	7.74	9.44	9.82	12.09	9.33	2.47
Sad	1.56	2.83	3.22	8.56	10.90	9.80
Sae	0.68	1.73	0.93	2.48	2.63	1.42
Sed	0.00	0.83	1.18	3.23	5.90	9.27
Sdd	0.00	0.62	1.06	4.93	13.43	51.49
Sbd	1.39	2.56	3.34	8.01	10.44	9.75
Sbd	4.15	4.67	5.27	8.21	4.80	0.90

基準化データ

PP	0.718	0.814	0.981	0.279	0.158	0.023
EP	0.283	0.336	0.368	0.533	0.508	0.285
EE	0.020	0.050	0.070	0.188	0.336	0.712

ここで、PP=Saa

EP=Sag + Sad

EE=1/2(Sbd+Sdd) + 1/4(Sed)

例4

この例はアイソタクチック指数に関するデータ

表3 (続き)

実験	共重合体のプロ ピレンモル%	アイソタクチック 指数(%)
52	69	24
53	67	23
54	66	21
55	63	12
56	63	10
57	61	10
58	57	10
59-C	53	0
60-C	50	0

C=比較実験

例5

本発明のエラストマー エチレン・プロピレン共重合体は、熱可塑性α-オレフィン重合体と混合するのに適している。この例は、本発明のエチレン・プロピレン共重合体とポリプロピレンとの混合物の製造を例示する。

プロピレンを24モル%含むエチレン・プロピレ

ン共重合体を例3に記載の方法に従い製造した。
次にこの共重合体10、20、30及び40重量%と、ヒ
モント(Himont)から商標名プロファックス 6331
(Profax)として売られているアイソタクチック
ポリプロピレンとの混合物を、内部混合器で約
170℃で約8～10分間混合することにより調製し
た。得られた混合物は目で見ても均質であり、二つ
の重合体が相容性を持つことを示していた。

代理人 横 村 崎